

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-90637

(43)公開日 平成9年(1997)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/039	501		G 03 F 7/039	501
7/004	503		7/004	503
7/30			7/30	
H 01 L 21/027			H 01 L 21/30	502 R 569 F

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平7-312722
(22)出願日 平成7年(1995)11月30日
(31)優先権主張番号 特願平7-178717
(32)優先日 平7(1995)7月14日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号
(72)発明者 野崎 耕司
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
(72)発明者 矢野 映
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外2名)

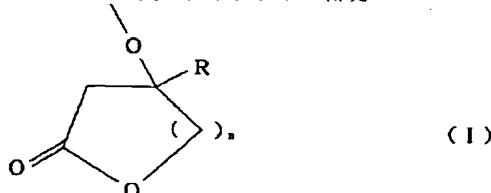
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 実用可能な感度で、膨潤のない微細なレジストパターンを形成できるレジスト組成物の提供。

【解決手段】 化学增幅型のレジスト組成物において、光酸発生剤とともにそれに含まれる酸感応性重合体が、次式(I)により表されるラクトン部分：



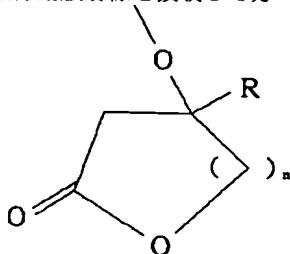
(上式において、Rは、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そしてnは1~4の整数である)をカルボキシル基の保護基として含んでなるよう構成する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する皮膜形成性の重合体であって、自体塩基性水溶液に不溶であり、但し、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり得る酸感応性重合体と、結像用放射線を吸収して分



(I)

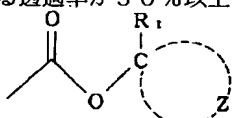
(上式において、Rは、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そしてnは1～4の整数である)を前記カルボキシル基の保護基として含有することを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なレジスト組成物。

【請求項2】 前記ラクトン部分が(±)-メバロニックラクトンから誘導されたものであることを特徴とする、請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項3】 前記酸感応性重合体における重合相手のモノマー単位が、(メタ)アクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位及び複数個もしくは多環式の脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位からなる群から選ばれた1員であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のレジスト組成物。

【請求項4】 前記モノマー単位の脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基及び(又は)ノルボルニル基であることを特徴とする、請求項3に記載のレジスト組成物。

【請求項5】 石英基板に施してその基板上に膜厚1μmの皮膜を形成した時、深紫外領域の露光源の波長(180～300nm)における透過率が30%以上である



…(II)

(上式において、R₁及びZは、それぞれ、前記定義に同じである)。

【請求項8】 乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びその混合物からなる群から選ばれた溶媒に溶解した溶液の形であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項9】 酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロ

解すると前記カルボキシル基の保護基の脱離を惹起し得る酸を発生可能である光酸発生剤とを含んでなり、その際、前記酸感応性重合体が、次式(I)により表されるラクトン部分：

【化1】

ることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項6】 前記酸感応性重合体における重合相手のモノマー単位が、そのモノマー単位の側鎖に、追加の、前記光酸発生剤からの酸の作用により脱離可能な保護基を含有するカルボキシル基を有しつつ、その際、次式(II)により表される部分：

【化2】



…(III)

(上式において、R₁は、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そしてZは、R₁が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)を前記カルボキシル基の保護基として含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載のレジスト組成物。

【請求項7】 前記した追加の保護基含有カルボキシル基が、次式(III)により表されることを特徴とする、請求項6に記載のレジスト組成物。

【化3】

…(III)

ピレングリコールメチルエーテル及びその混合物からなる群から選ばれた溶媒を補助溶媒としてさらに含むことを特徴とする、請求項8に記載のレジスト組成物。

【請求項10】 下記の工程：請求項1～9のいずれか1項に記載のレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を惹起し得る結像用放射線で選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像すること、を含んでなることを特徴とする、レジストパターン

の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しく述べると、エキシマレーザーのようなより短波長の光を結像用放射線として使用することができ、かつ露光後に塩基性水溶液によって現像を行うことができるレジスト組成物に関する。本発明は、また、このようなレジスト組成物を使用したポジ型レジストパターンの形成方法に関する。本発明のレジスト組成物は、いわゆる「化学增幅型レジスト」の範疇に属するものであり、実用可能な感度で、膨潤のない微細なポジティブパターンを形成することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されており、配線パターンの最小線幅はサブハーフミクロンの領域に及んでいる。このため、微細加工技術を確立することが必須であり、リソグラフィ分野では、その要求の解決策として、露光光源の紫外線の波長を遠紫外領域の短波長へと移行させており、さらに深紫外領域の波長の光源を用いた露光装置の開発も盛んになってきている。これにともない、レジスト材料も、上記のような短波長での光の吸収がより少なく、感度が良好でかつ高いドライエッチング耐性を合わせもつ材料の開発が急務となっている。

【0003】現在、半導体製造における新しい露光技術として、フッ化クリプトンエキシマレーザー（波長248nm、以下KrFと略す）を用いたフォトリソグラフィが盛んに研究されており、このような短波長領域で良好な感度及び解像性を与える、かつ安定性を兼ね備えたレジストの開発が急務となってきた。このような短波長光源に対応できる高感度かつ高解像度を持ったレジストとして、化学增幅型と呼ばれる概念を用いたレジスト組成物が、米国IBM社のH. Itoらによってすでに提示されている（例えば、J. M. J. Frechetら、Proc. Microcircuit Eng.、260（1982）、H. Itoら、Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology、86（1983）、H. Itoら、“Polymers in Electronics”、ACS Symposium Series 242、T. Davidson編、ACS、11（1984）、そして米国特許第4,491,628号を参照されたい）。上記レジスト組成物の基本概念は、上記の文献等から容易に理解されるように、レジスト膜中で触媒反応を起こさせて見かけの量子収率を向上させ、よって、そのレジスト組成物の高感度化を図ることに基づいている。

【0004】現在非常に広く研究されている、t-ブロキシカルボニルポリビニルフェノール（t-BOCPV

P）に、光によって酸を発生する作用を有する光酸発生剤（PAG）を加えた化学增幅型レジストを例にとってみると、レジストの露光部では、露光後の加熱、いわゆる「PEB（ポストエクスposure・ベーリング）」によって、t-BOC基が脱離し、イソブテンと二酸化炭素になる。また、t-BOCの脱離時に生じるプロトン酸が触媒となって、上記の脱保護反応が連鎖的に進行し、露光部の極性が大きく変化する。この例のレジストでは、露光部の極性の大きな変化に対応し得る適切な現像液を選択することにより、容易にレジストパターンを形成することができる。

【0005】しかし、従来の化学增幅型レジストは、その樹脂の化学構造に制約があるために、感度、露光波長における透明性、保存安定性、入手の容易性、そして解像性等の要件をすべて満たすことが難しいという問題をかかえている。特に重要な点は、化学增幅型レジスト中の、光酸発生剤の存在下における加熱処理によって脱離されるべき保護基の制約である。すなわち、皮膜形成性の重合体のモノマー単位の側鎖に存在する化学增幅関与成分がカルボン酸エステルである場合、そのカルボキシル基に適当な保護基は、t-ブチル基、1,1-ジメチルベンジル基、テトラヒドロピラニル基、3-オキソシクロヘキシル基、イソボルニル基等が知られているに過ぎず、さらに有効に作用可能な保護基を提供することが望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、したがって、上記したような従来の技術の問題点を解決して、現像液として塩基性水溶液を使用することができ、実用可能な感度を有していて、膨潤のない微細なパターンを形成することができる新規なレジスト組成物を提供することにある。

【0007】本発明の目的は、また、KrFエキシマレーザ等の深紫外領域の露光光源にも対応可能で、ドライエッチング耐性にもすぐれた新規なレジスト組成物を提供することにある。本発明のもう1つの目的は、露光部と未露光部の間の極性を大きくして、高感度と、高コントラスト及びしたがって高解像度とを有するパターンを形成することができる新規なレジスト組成物を提供することにある。

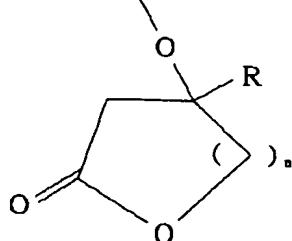
【0008】本発明のいま1つの目的は、このような新規なレジスト組成物を使用してレジストパターンを形成する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した課題を解決すべく鋭意研究の結果、化学增幅型レジスト組成物において基材樹脂として使用する重合体として、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する皮膜形成性の重合体を使用し、かつその重合体のカルボキシル基の保護基として、特定のラクトン部分を有す

るものを使用することが有効であるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明は、その1つの面において、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する皮膜形成性の重合体であって、自体塩基性水溶液に不溶であり、但し、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり得る酸感応性重合



【0012】(上式において、Rは、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を表し、これらの基は置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そしてnは1～4の整数である)を前記カルボキシル基の保護基として含有することを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なレジスト組成物にある。

【0013】本発明によるレジスト組成物において、その基材樹脂として用いられる酸感応性重合体は、広い意味で用いられており、したがって、単一のモノマー単位のみからなる単独重合体から、そのようなモノマー単位と任意のその他のモノマー単位の共重合体（三成分共重合体等も含む）までの、種々の重合体を包含する。ここで使用する重合体は、好ましくは、それを構成するモノマー単位の少なくとも1つが、そして、特に、その重合体が共重合体の形をとる場合、保護基含有カルボキシル基を有するモノマー単位の重合相手のモノマー単位が、
（メタ）アクリレート系モノマー単位、すなわち、アクリレート系及びメタアクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位又は複数個もしくは多環式の脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位であるものであり、さらに好ましくは、脂環式炭化水素部分がアダマンチル基及び（又は）ノルボルニル基である複数個もしくは多環式の脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有しているモノマー単位であるものである。

【0014】また、かかる酸感応性重合体において、その側鎖に含まれるカルボキシル基の保護基としてのラクトン部分は、任意の構造を有することができるというものの、好ましくは、次式（IV）により表される（±）-メバロニックラクトン：

【0015】

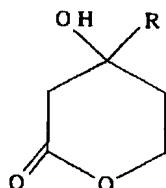
【化5】

体と、結像用放射線を吸収して分解すると前記カルボキシル基の保護基の脱離を惹起し得る酸を発生可能である光酸発生剤とを含んでなり、その際、前記酸感応性重合体が、次式（I）により表されるラクトン部分：

【0011】

【化4】

(I)

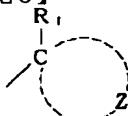


(IV)

【0016】(式中、Rは、前記定義に同じである)から誘導されたものである。さらにまた、本発明のレジスト組成物は、それを石英基板に施してその基板上に膜厚1μmの皮膜を形成した時、好ましくは、深紫外領域の露光光源の波長（180～300nm）における透過率が30%以上である。前記した酸感応性重合体が共重合体の形態をとる場合、保護基含有カルボキシル基を有するモノマー単位の重合相手のモノマー単位が、追加の保護基含有カルボキシル基を有していることも好ましい。すなわち、酸感応性共重合体は、前記したラクトン部分を保護基として含有する第1の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位に加えて、第2の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位を有していてもよくかつそのような組み合わせも好ましい。ここで、第2の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位は、好ましくは、そのモノマー単位の側鎖に、追加の、前記光酸発生剤からの酸の作用により脱離可能な保護基を含有するカルボキシル基を有しつつ、その際、次式（II）により表される部分：

【0017】

【化6】



… (II)

【0018】(上式において、R1は、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そしてZは、R1が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基

を完成するのに必要な複数個の原子を表す)を前記カルボキシル基の保護基として含有しているようなモノマー単位である。

【0019】第2の保護基含有カルボキシル基は、いろ



【0021】(上式において、R₁及びZは、それぞれ、前記定義に同じである)。本発明のレジスト組成物は、好ましくは、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びその混合物からなる群から選ばれた溶媒に溶解した溶液の形で提供される。また、このレジスト溶液は、必要に応じて、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル及びその混合物からなる群から選ばれた溶媒を補助溶媒としてさらに含んでいてもよい。

【0022】また、本発明は、そのもう1つの面において、レジストパターンを形成する方法であって、下記の工程：本発明のレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起し得る結像用放射線で選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像すること、を含んでなることを特徴とする、レジストパターンの形成方法にある。

【0023】本発明によるレジストパターンの形成方法において、被処理基板上に形成されたレジスト膜は、それを選択露光工程に供する前とその後、加熱処理に供することが好ましい。すなわち、本発明方法では、レジスト膜を、その露光前にプリベーク処理に供するとともに、露光の後であって現像を行う前、先にP E B (ポストエクスポート・ベーキング)として説明したところのポストベーク処理に供する。これらの加熱処理は、常

いろな形態で存在し得るというものの、好ましくは、次式(III)により表される。

【0020】

【化7】

… (III)

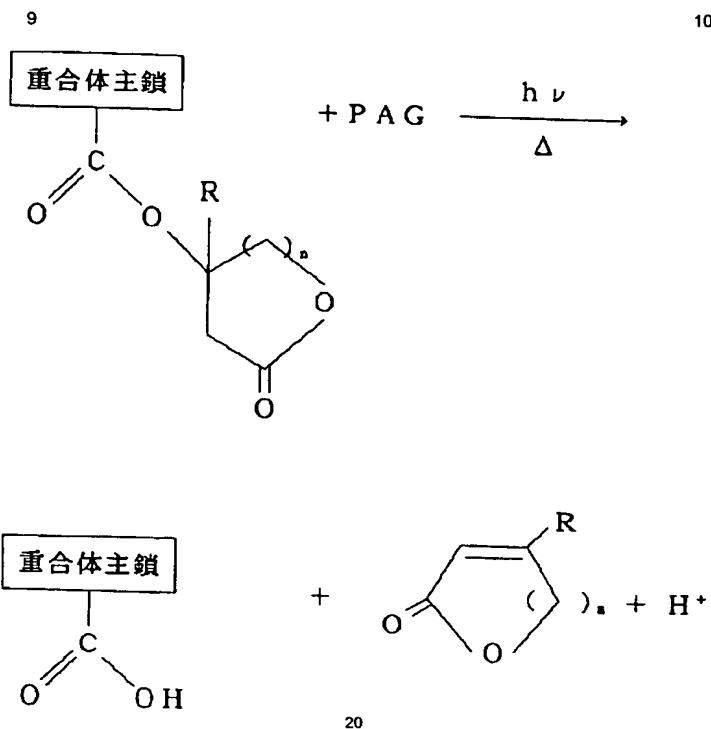
10 法に従って有利に実施することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明によるレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法は、以下の詳細な説明から容易に理解できるように、種々の好ましい形態で実施することができる。本発明は、被処理基板上にポジティブのレジストパターンを形成するための、塩基性水溶液により現像可能な化学增幅型のレジスト組成物に関するものである。このレジスト組成物は、前記したように、

(a) モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する皮膜形成性の重合体であって、自体塩基性水溶液に不溶であり、但し、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり得る酸感応性重合体と、(b) 結像用放射線を吸収して分解すると前記カルボキシル基の保護基の脱離を惹起し得る酸を発生可能である光酸発生剤(PAG)とを含んでなり、また、その際、前記酸感応性重合体は、前式(I)により表される特定のラクトン部分を前記カルボキシル基の保護基として含有している。ここで、本発明のレジスト組成物における化学增幅のメカニズムを説明すると、次の通りである：レジスト組成物中のPAGは、レジスト膜の形成後に結像用放射線に暴露されると、その放射線を吸収し、酸を発生する。次いで、この露光後のレジスト膜を加熱すると、先に生じた酸が触媒的に作用して、膜の露光部において次のような反応が進行する。

【0025】
【化8】



【0026】本発明のレジスト組成物では、基材樹脂としての酸感応性重合体において、そのモノマー単位のエステル部分に酸触媒の存在下における加熱により容易に脱離可能な官能基を導入しているので、その脱離によってプロトン酸を再生でき、よって、高感度を達成することができる。また、官能基の脱離後にはカルボン酸が生成するため、レジスト膜の露光部は塩基に可溶となり、よって、塩基性水溶液で現像することができる。得られるレジストパターンは、露光部が溶解除去せしめられるので、ポジティブパターンである。なお、本発明では、重合体において生じる極性の変化を利用してパターン形成を行っているので、膨潤のないパターンが得られる。

【0027】また、本発明のレジスト組成物において基材樹脂として用いられる酸感応性重合体は、それが特に共重合体の形態をとる場合において、その第1のモノマー単位のエステル部分に酸触媒の存在下における加熱により容易に脱離可能な官能基を有していることに加えて、第2のモノマー単位においても同様な官能基を有することができる。このような場合には、共重合体中の両方の官能基が酸触媒反応によって脱離し得るので、片方のモノマー単位の官能基が脱離して溶解性の変化を与えるように構成された共重合体よりも一段と高い感度及び解像性を両立させることができる。

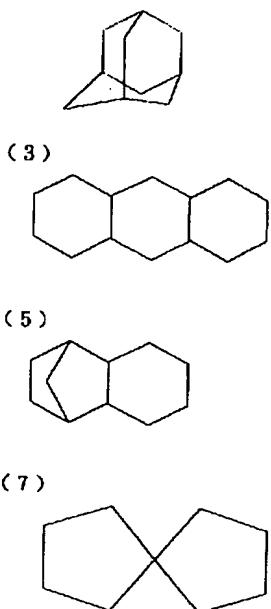
【0028】本発明によるレジスト組成物において、その基材樹脂として用いられる酸感応性重合体は、上記したような条件、殊に化学増幅のメカニズムのための条件を満たす限りにおいて特に限定されるものではないけれども、ノボラックレジスト並みのドライエッチング耐性を得ることを考慮に入れた場合、アクリレート系重合体、メタアクリレート系重合体、ビニルフェノール系モ

ノマー単位、N-置換マレイミド系重合体、スチレン系重合体などの使用が推奨される。特に、アクリレート系及びメタアクリレート系重合体は、露光光源として深紫外線を使用する場合に深紫外領域の波長の光の吸収が小さい点において重要である。換言すると、深紫外線を露光光源とする場合には、一般的に、深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まないような構造を有する重合体を使用することが望ましい。

【0029】また、フッ化アルゴン (ArF) エキシマレーザのような極短波長領域の露光光源を用いる場合には、ドライエッチング耐性とともに当該露光光源の波長 (193 nm) における透明性が必要となるため、上記したような重合体であって、吸収の強い芳香族環を含まず、その代わりに、ドライエッチング耐性の高い、例えばアダマンチル基やノルボルニル基に代表される、複数個もしくは多環式の脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有する重合体、とりわけアクリレート系及びメタアクリレート系重合体の使用が推奨される。ここで、エステル基中に含まれるべき脂環式炭化水素部分は、化学増幅型レジストの分野で公知のいろいろな基を包含する。適当な脂環式炭化水素基は、その一例を示すと、次のような化合物を骨格とするものである。

- 【0030】(1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体
- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
- (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
- (5) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン及びその誘導体
- (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体

(7) スピロ [4, 4] ノナン及びその誘導体
 (8) スピロ [4, 5] デカン及びその誘導体
 これらの化合物は、それぞれ、次のような構造式で表さ
 (1)

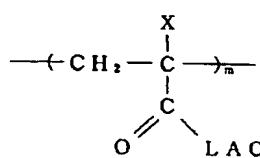


【0032】さらに、上記したような(メタ)アクリレート系重合体及びその他の酸感応性重合体の分子量(重量平均分子量、 M_w)は、広い範囲で変更可能である。好ましくは、かかる重合体の分子量は、2000~100000の範囲であり、3000~50000の範囲がより好ましい。本発明の実施において有利に使用することのできる酸感応性重合体は、さらに具体的には、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、次のような重合体を包含する。なお、式中のmは、上記した重量平均分子量を得るのに必要なモノマー単位(繰り返し単位)の数であり、また、LACは、前式(I)のラクトン部分を表し、そしてXは、特に断りのある場合を除いて、任意の置換基、例えば、水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素、臭素等、低級アルキル基、例えばメチル基等、シアノ基、その他である。

(1) (メタ) アクリレート系重合体

[0033]

【化10】



【0034】(2) ビニルフェノール系重合体

[0035]

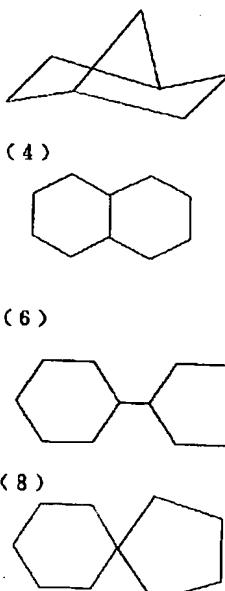
[化 1 1]

れ面：

[0031]

【化9】

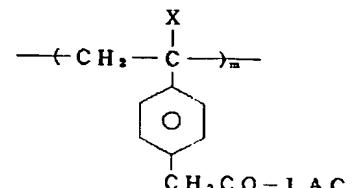
(2)



00361 (3) フタル酸系重合体

200371

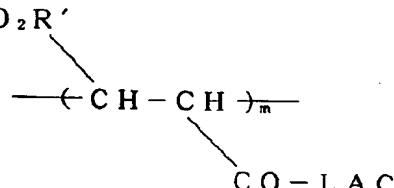
【化】2



[0036] (3) フタル酸系重合体

200371

【化】2



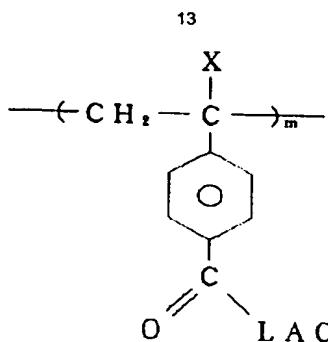
【0038】上式において、 R' は 前記 LAC を表す

【アリル】式において、R₁ は、前記レハジを表す
かもしくはアルコキシ基、例えはメトキシ基、イソプロ
ポキシ基、t-ブロトキシ基等、アリールオキシ基、例え
ばフェノキシ基、ベンジルオキシ基等、その他を表す。

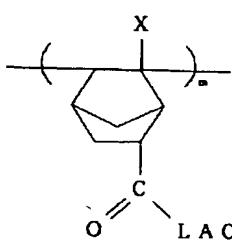
(4) ビニル安息香酸系重合体

【0039】

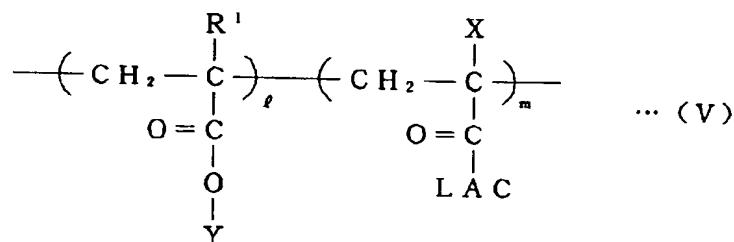
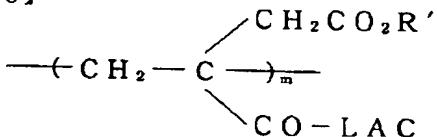
【化 1 3】



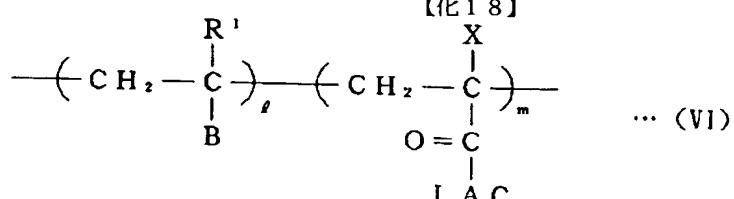
【0040】(5) ノルボルネンカルボン酸系重合体
【0041】
【化14】



【0042】(6) イタコン酸系重合体
【0043】
【化15】



【0048】



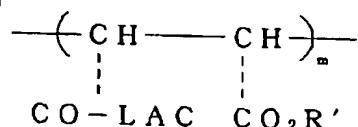
【0049】上式において、R'は、水素を表すかもしくは任意の置換基、例えば、ハロゲン、アルキル基、メチロール基などを表し、Yは、任意の置換基、例えば、アルキル基、例えばt-ブチル基など、脂環式基、例えばアダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシリ、トリシクロ[5.2.1.0]デカンなどを表し、Bは、任意の置換基、例えば、カルボキシリ基などを表し、I及び

【0044】上式において、R'は、前記定義に同じである。

(7) マレイン酸系重合体

【0045】

【化16】



【0046】上式において、R'は、前記定義に同じである。なお、これらの重合体は、先にも説明したように、その他の適当なモノマー単位と組合わざって、任意の共重合体（二成分共重合体、三成分共重合体等）を構成していくてもよい。本発明において使用することのできる酸感応性共重合体は、前記（メタ）アクリレート系重合体を主体とするものを参照して説明すると、次の式（V）及び（VI）に示す通りである。なお、（メタ）アクリレート系三成分共重合体もこれに準じて構成することができる。

【0047】

【化17】

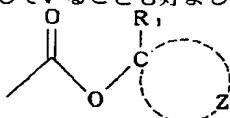
mは、各モノマー単位のモル比であり、 $1+m=1$ であり、そしてX及びLACは、それぞれ、前記定義に同じである。

【0050】また、これに関連して明らかにしておくと、本発明者らにおいて特にその有用性が見い出された、（±）-メバロニックラクトン（メタ）アクリル酸エステルを構成成分に含む（メタ）アクリレート系重合

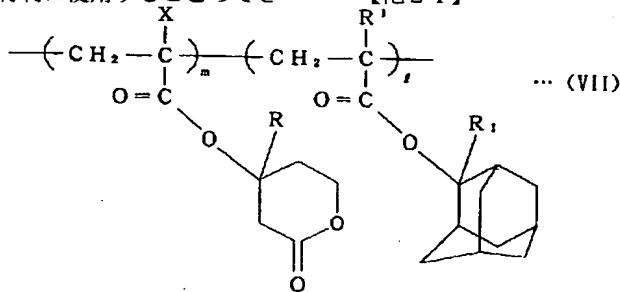
体は、新規であって、従来の技術ではまったく教示されていない。これらの及びその他の（メタ）アクリレート系重合体は、共重合体の形態にあるものも含めて、ポリマーの化学において一般的に用いられている重合法を使用して調製することができる。例えば、本発明の（メタ）アクリレート系重合体は、本願明細書においては詳細な説明を省略するけれども、所定のモノマー成分をフリーラジカル開始剤としての2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）の存在においてフリーラジカル重合させることによって、有利に調製することができる。また、（メタ）アクリレート系重合体以外の酸感応性重合体も、同様に常法に従って有利に調製することができる。

【0051】ところで、酸感応性重合体が共重合体の形態をとる時、その共重合体中に占める前式（I）のラクトン部分をエステル基に有するモノマー単位の割合は、好ましくは、20～70重量%である。このモノマー単位の含有率が20重量%を下回ると、満足のいくパテニングが不可能となり、また、その反対に70重量%を上回ると、塩基性水溶液に溶解可能に変化してしまう。かかるモノマー単位の含有率は、さらに好ましくは、30～60重量%である。

【0052】また、本発明者らのさらなる知見によると、本発明のレジスト組成物において、その中に基材樹脂として含まれる酸感応性重合体が共重合体の形態をとる時、保護基含有カルボキシル基を有するモノマー単位の重合相手のモノマー単位が、前記したように追加の保護基含有カルボキシル基を有していることも好ましい。



【0056】上式において、R₁ 及びZは、それぞれ、前記定義に同じである。さらに詳しく述べると、それぞれのモノマー単位が保護基含有カルボキシル基を有していて、本発明の実施において有利に使用することのできる

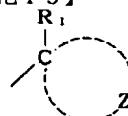


【0058】上式において、R、R₁、R¹、X、m及びlは、それぞれ、前記定義に同じであり、そして主鎖の炭素原子に結合した置換基R¹及びXは、同一もしくは異なるてもよく、好ましくは、水素原子もしくは低級アルキル基、例えばメチル基である。本発明の実施にお

すなわち、酸感応性共重合体は、前記したラクトン部分を保護基として含有する第1の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位に加えて、第2の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位を有していてもよくかつそのような組み合わせが好ましい。ここで、第2の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位は、好ましくは、そのモノマー単位の側鎖に、追加の、前記光酸発生剤からの酸の作用により脱離可能な保護基を含有するカルボキシル基を有しつつ、その際、次式（II）により表される部分：

【0053】

【化19】



… (II)

【0054】（上式において、R₁は、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そしてZは、R₁が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す）を前記カルボキシル基の保護基として含有しているようなモノマー単位である。第2の保護基含有カルボキシル基は、いろいろな形態で存在し得るというものの、好ましくは、次式（III）により表される。

【0055】

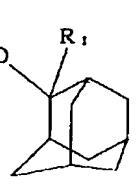
【化20】

… (III)

る酸感応性共重合体は、好ましくは、次式（VII）によって表される共重合体である。

【0057】

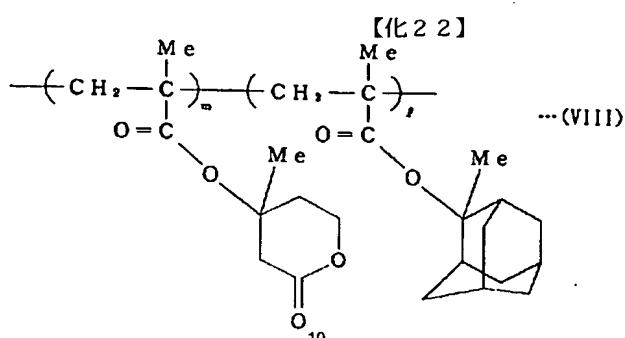
【化21】



… (VII)

いてさらに有利に使用することのできる酸感応性共重合体は、したがって、次式（VIII）によって表されるメタクリル酸（土）-メバロニックラクトンエステル/メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル共重合体である。

【0059】



【0060】上式において、Meはメチル基を表し、ただし、このメチル基が水素原子に置き替わっていてもよく、そしてm及びlは、それぞれ、前記定義に同じである。このような共重合体及びその他の同様な共重合体では、アダマンチル基をエステル部に含むため、高いドライエッキング耐性（R I E 耐性）を得ることができる。ここで、もしも現在汎用されているノボラックレジスト並みのR I E 耐性を得ようとするならば、共重合体中の第2のモノマー単位であるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの含有量を50モル%程度にすることが必要である。また、この共重合体は吸収の強い芳香族環を含まない構造を有しているので、フッ化アルゴン（Ar F）エキシマレーザのような極短波長（193 nm）における透明性に関して非常に有利である。

【0061】上記したような共重合体における第1のモノマー単位であるメタクリル酸（土）一メバロニックラクトンエステルの含有量は、一般的に約20～70重量%であるのが好ましく、さらに好ましくは約30～60重量%である。また、かかる共重合体における第2のモノマー単位であるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの含有量は、一般的に約20～80重量%であるのが好ましく、さらに好ましくは約30～70重量%である。それぞれのモノマー単位が上記したような範囲よりも少量もしくは多量で含まれると、すでに説明したように、満足のいくパターンングが不可能となる、塩基性

水溶液に溶解可能に変化してしまう、といった不都合が発生する。

【0062】また、上記したような第1及び第2のモノマー単位を含む共重合体における化学增幅のメカニズムは、基本的には先に説明した単独重合体における化学增幅のメカニズムと同じであり、これに第2のモノマー単位における類似の反応が付加されることになる。すなわち、アクリル酸又はメタクリル酸の重合体は深紫外領域で高い透明性を有することがよく知られており、また、例えは前式（VIII）によって表されるメタクリル酸

（土）一メバロニックラクトンエステル/メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル共重合体は、その構造において、含まれる2種類のエステル部がそれぞれ190～250 nmにおいてモル吸光係数の大きな発色団を含まないので、適量の結像用放射線を吸収して分解すると酸を発生し、そして上記のエステル部を脱離させ得る化合物（PAG）を組み合わせれば、深紫外線を用いた露光にも有利に対応できる高感度なレジストとなる。

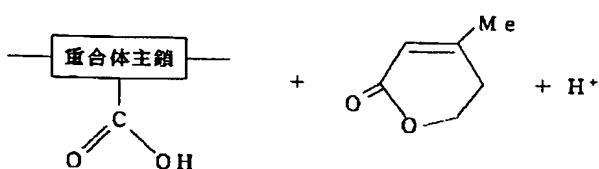
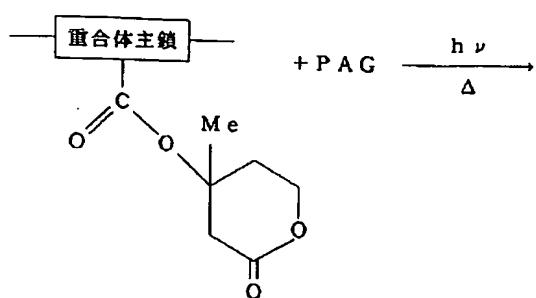
【0063】PAGは、レジスト膜の形成後に結像用放射線に暴露されると、その放射線を吸収し、酸を発生する。次いで、この露光後のレジスト膜を加熱すると、先に生じた酸が触媒的に作用して、膜の露光部において次のような反応が別々にあるいは同時に進行する。

【0064】

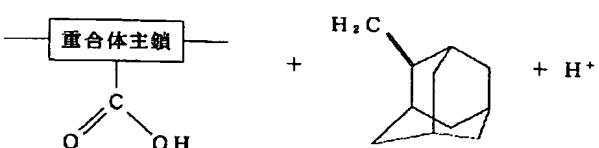
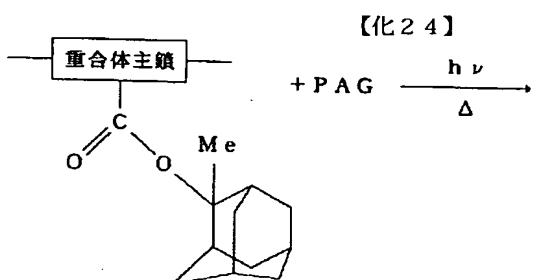
【化23】

19

20



【0065】



【0066】上記したような共重合体では、そのモノマー単位のエステル部分に酸触媒の存在下における加熱により容易に脱離可能な官能基を導入しているので、その脱離によってプロトン酸を再生でき、よって、高感度を達成することができる。また、官能基の脱離後にはカルボン酸が生成するため、レジスト膜の露光部は塩基に可溶となり、よって、塩基性水溶液で現像することができる。得られるレジストパターンは、露光部が溶解除去せしめられるので、ポジティブパターンである。この場合、重合体において生じる極性の変化を利用してパターン形成を行っているので、膨潤のないパターンが得られる。

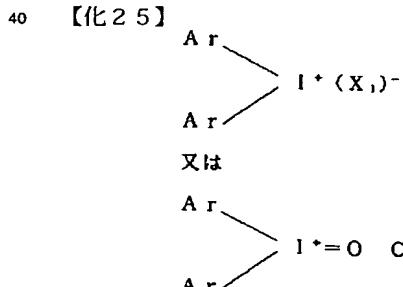
【0067】また、本発明の化学增幅型レジストにおいて上記したような酸感応性重合体と組み合わせて用いられる光酸発生剤（PAG）は、レジストの化学において一般的に用いられている光酸発生剤、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、レーザ光な

どの放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質であることができる。本発明の実施において適当な光酸発生剤は、以下に列挙するものに限定されないけれども、次のようなものを包含する。

(1) 次式により表されるヨードニウム塩：

【0068】

【化25】



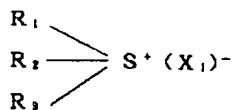
21

置換の芳香族基、例えばフェニル基、ハロゲン、メチル基、t-ブチル基、アリール基等で置換されたフェニル基など、又は脂環式基を表し、そしてX₁は、BF₄、BF₆、PF₆、AsF₆、SbF₆、CF₃SO₃、CO₄などを表す)

(2) 次式により表されるスルホニウム塩:

【0070】

【化26】



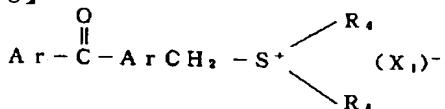
【0071】

【化27】



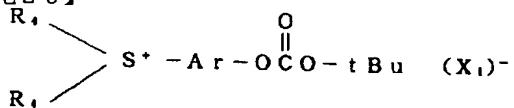
【0072】

【化28】



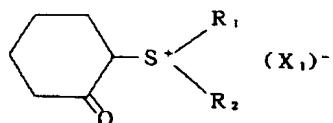
【0073】

【化29】



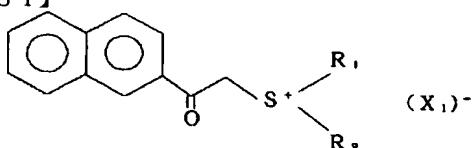
【0074】

【化30】



【0075】

【化31】



【0076】(上式において、R₁、R₂、R₃ 及びR₄ は、同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ、水素を表すもしくは任意の置換基、例えばハロゲン、アルキル基、アリール基などを表し、例えば、R₁、R₂ 及びR₃ はフェニル基などであり、そしてR₄はメチル基などであり、そしてAr及びX₁は、それぞれ、前記定義に同じである)

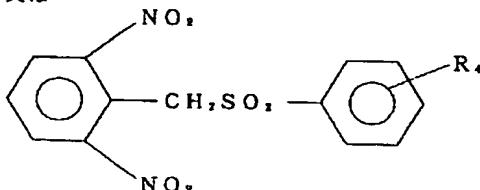
22

(3) 次式により表されるスルホン酸エステル:

【0077】

【化32】 Ar-COCH₂SO₃-Ar

又は

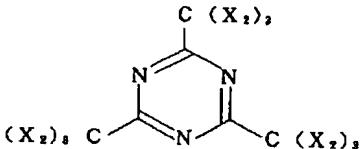


【0078】(上式において、Ar及びR₄ は、前記定義に同じである)

(4) 次式により表されるオキサゾール誘導体:

【0079】

【化33】

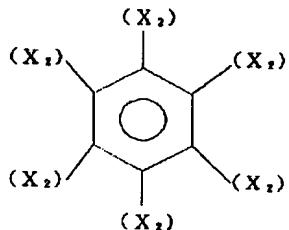


【0080】(上式において、X₂は、ハロゲン、例えばCl、Br又はIであり、但し、-CX₃ 基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってよい)

(5) 次式により表されるハロゲン化物:

【0081】

【化34】

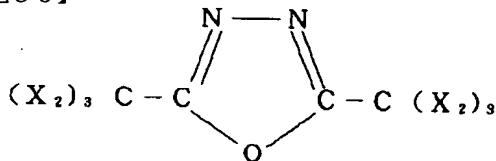


【0082】(上式において、X₂は前記定義に同じである)

(6) 次式により表されるs-トリアジン誘導体:

【0083】

【化35】



【0084】(上式において、X₂は、ハロゲン、例えばCl、Br又はIであり、但し、-CX₃ 基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であつ

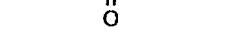
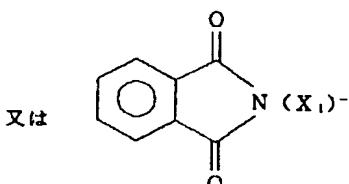
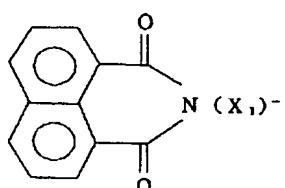
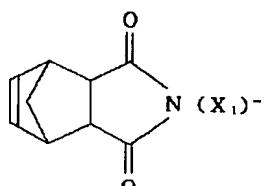
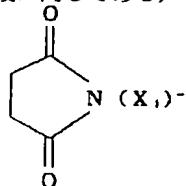
23

てもよい)

(7) 次式により表されるジスルホン誘導体:



(上式において、Arは前記定義に同じである)

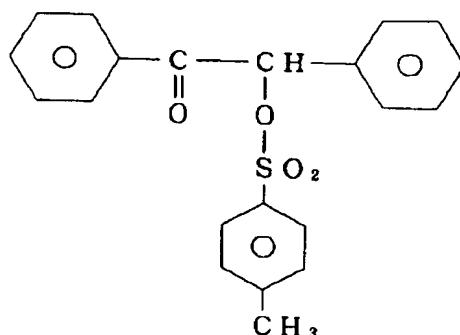
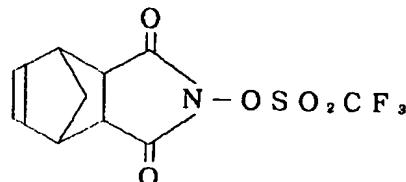


【0086】(上式において、X1は前記定義に同じである)

(9) その他(次式により表されるスルホン酸エステル類):
20

【0087】

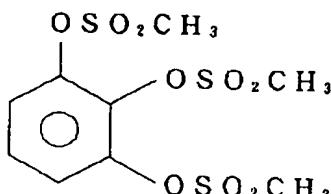
【化37】



30

又は

40



【0088】これらの光酸発生剤は、本発明のレジスト組成物中においていろいろな量で使用することができる。本発明者らの知見によれば、光酸発生剤の使用量は、好ましくは、重合体の全量を基準にして0.1~5
50 0重量%である。この光酸発生剤の量が50重量%を上

回ると、過度に光が吸収されることの結果として、もはやパターニングを行うことができなくなる。光酸発生剤の使用量は、さらに好ましくは、重合体の全量を基準にして1~15重量%である。

【0089】また、上記に関連して、酸感応性重合体と光酸発生剤とからなる本発明のレジスト組成物の露光波長における透過率（膜厚1μmのレジスト皮膜を石英基板上に形成した時の値）が30%以上となるように、重合体及び光酸発生剤の構造ならびに光酸発生剤の使用量を考慮することが望ましい。本発明のレジスト組成物は、通常、上記した酸感応性重合体及び光酸発生剤を適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で有利に使用することができる。レジスト溶液の調製に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどが推奨されるが、これらに限定されない。これらの溶媒は、単独で使用してもよいが、必要に応じて、2種類以上の溶媒を混合して使用してもよい。これらの溶媒の使用量は、特に限定されないが、スピン塗布等の塗布に適当な粘度及び所望のレジスト膜厚を得るのに十分な量で使用するのが好ましい。

【0090】本発明のレジスト溶液では、必要に応じて、上記したような溶媒（特に主溶媒と呼ぶ）に加えて補助溶媒を使用してもよい。補助溶媒の使用は、溶質の溶解性によっては必要ないが、溶解度の低い溶質を用いた場合、通常、主溶媒に対して1~30重量%の量で添加するのが好ましく、より好ましくは10~20重量%である。有用な補助溶媒の例は、これも以下に列挙するものに限定されないけれども、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルなどを包含する。

【0091】本発明はまた、上記したようなレジスト組成物を使用して、被処理基板上にレジストパターン、特にポジティブレジストパターンを形成する方法も提供する。本発明のポジティブレジストパターンの形成は、通常、次のようにして実施することができる。先ず、被処理基板上に本発明のレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板ができる、そのいくつかの例として、シリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などをあげることができる。また、これらの基板の上方には、必要に応じて、追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜などが存在していてもよく、また、各種の配線、回路等が作り込まれていてもよい。さらにまた、これらの基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤としては、例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）などをあ

げることができる。

【0092】レジスト組成物の塗布は、上記したように、それをレジスト溶液として被処理基板上に塗布することができる。レジスト溶液の塗布は、スピン塗布、ロール塗布、ディップ塗布などの常用の技法があるが、特にスピン塗布が有用である。レジスト膜厚は、約0.1~200μmの範囲が推奨されるが、KrF露光の場合は、0.1~1.5μmが推奨される。なお、形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の使途などの факторに応じて広く変更することができる。

【0093】基板上に塗布したレジスト膜は、それを結像用放射線に選択的に露光する前に、約60~160℃の温度で約60~120秒間にわたってプリベークすることが好ましい。このプリベークは、レジストプロセスで常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えば、ホットプレート、赤外線加熱オープン、マイクロ波加熱オープンなどをあげることができる。

【0094】次いで、プリベーク後のレジスト膜を常用の露光装置で結像用の放射線に選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線・深紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステッパー、その他である。露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。特に、本発明では、先にも述べたように、エキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ及び波長193nmのArFレーザ）を露光光源として有利に使用することができる。付言すると、本願明細書では、“放射線”なる語を用いた場合、これらのいろいろな光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、深紫外線、電子線（EB）、X線、レーザ光等を意味するものとする。この選択的露光の結果として、レジスト膜の露光領域に含まれる溶解禁止剤化合物が放射線を吸収し、分解し、当該露光領域を塩基性水溶液に対して可溶化する。

【0095】次いで、露光後のレジスト膜を露光後ベーク（PEB）することによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60~150℃、好ましくは約100~150℃である。露光後ベークを完了した後、露光後のレジスト膜を現像液としての塩基性水溶液で現像する。この現像のため、スピンデベロッパー、ディップデベロッパー、スプレーデベロッパー等の常用の現像装置を使用することができる。ここで、現像液として有利に使用することのできる塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表される周期律表のI, II族に属する金属の水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液である。塩基性水溶液は、より好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム（TE

A H) 等の水溶液である。また、かかる塩基性水溶液は、その現像効果の向上のため、界面活性剤などのような添加物を含有していてもよい。現像の結果として、レジスト膜の露光領域が溶解除去せしめられて、未露光領域のみがレジストパターンとして基板上に残留する。

【0096】

【実施例】次いで、本発明を酸感応性重合体の合成及びレジスト組成物の調製ならびにレジストパターンの形成についていくつかの実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明の範囲が限定されるものではないことを理解されたい。

例1

メタクリル酸(土)-メバロニックラクトンエステルの合成
テフロンTMコーティングされたスターーラバーを入れた十分に乾燥させた100mlのナス形フラスコに、30mlの乾燥塩化メチレン、6g(46.1ミリモル)の(土)-メバロニックラクトン及び4.82g(46.1ミリモル)のメタクリル酸クロリドを添加し、乾燥窒素雰囲気下で0℃で攪拌した。得られた溶液に、5.1g(50.4ミリモル)のトリエチルアミン及び10mgのN,N-ジメチルアミノピリジンを添加し、0℃で1時間攪拌した。薄層クロマトグラフィで原料の消失を確認した後、反応溶液を300mlの分液漏斗に移し、100mlの水で洗浄し、そして水相を塩化メチレンで3回抽出した。有機層を集めて飽和食塩水で洗浄し、そして無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥後の有機層を濾紙でろ過し、そしてろ液の溶媒を減圧下に留去した。褐色の油状物が得られた。得られた油状物をシリカゲルクロマトグラフィで精製したところ、無色透明で油状のメタクリル酸(土)-メバロニックラクトンエステルが得られた。収量=5.94g(65%)。

【0097】得られた生成物の分析の結果は、次の通りである。なお、カッコ内のsは一重項、dは二重項、そしてmは多重項である。

¹H NMR(CDCL₃, δ, J in Hz): 6.05, 5.58(それぞれ1H), 4.44-4.35(2H, m), 3.19(1H, d, J=17.5), 2.62(1H, m), 2.60(1H, d, J=17.5), 2.03(1H, m), 1.91, 1.66(それぞれ3H, s)。

【0098】また、IRの分析の結果は、次の通りである。なお、カッコでくくった英小文字において、sはstrong(強)、mはmedium(中)、そしてwはweak(弱)を意味する。

IR(KBr, neat, cm⁻¹): 2980(w), 1743(s), 1714(s), 1271(m), 173(s), 1161(s), 1074(m)。

例2

メタクリル酸(土)-メバロニックラクトンエステル/メタクリル酸シクロヘキシル共重合体の合成
テフロンTMコーティングされたスターーラバーを入れた十分に乾燥させた100mlのナス形フラスコに、5.94g(30ミリモル)の前記例1で調製のメタクリル酸(土)-メバロニックラクトンエステル、5.04g(30ミリモル)のメタクリル酸シクロヘキシル、20mlのジオキサン及び1.48g(9ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加し、窒素雰囲気下に80℃で8時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン(THF)で希釈した後、少量のヒドロキノンを含む1リットルの水-エタノール混合溶液に滴下した。生成した沈殿をガラスフィルターでろ別し、0.1mmHg及び45℃で16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記したものと同じ沈殿～乾燥作業を2度繰り返した。目的とする白色の共重合体が得られた。収量=7.69g(70%)。

【0099】¹H NMRから、得られた共重合体の共重合比は1:1であることが判明した。この共重合体の波長248nmにおける透過率は、95%(膜厚1μm、石英基板上)であり、透明性に優れていることを示した。また、その他の分析の結果は、次の通りである。
重量平均分子量: 11860(標準ポリスチレン換算)。

【0100】分散度: 1.45。

IR(KRS-5, cm⁻¹): 2937, 1726, 1259, 1149, 1112。

例3

メタクリル酸(土)-メバロニックラクトンエステル/p-アセトキシスチレン共重合体の合成
テフロンTMコーティングされたスターーラバーを入れた十分に乾燥させた100mlのナス形フラスコに、5.94g(30ミリモル)の前記例1で調製のメタクリル酸(土)-メバロニックラクトンエステル、4.87g(30ミリモル)のp-アセトキシスチレン、20mlのジオキサン及び1.48g(9ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加し、窒素雰囲気下に80℃で8時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン(THF)で希釈した後、少量のヒドロキノンを含む1リットルの水-エタノール混合溶液に滴下した。生成した沈殿をガラスフィルターでろ別し、0.1mmHg及び45℃で16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記したものと同じ沈殿～乾燥作業を2度繰り返した。目的とする白色の共重合体が得られた。収量=7.78g(72%)。

【0101】¹H NMRから、得られた共重合体の共重合比は1:1であることが判明した。この共重合体の波長248nmにおける透過率は、75%(膜厚1μm、石英基板上)であり、透明性に優れていることを示した。また、その他の分析の結果は、次の通りである。

重量平均分子量： 7620 (標準ポリスチレン換算)。

【0102】分散度： 1.41。

IR (KRS-5, cm⁻¹) : 3193, 1751, 1726, 1218, 1201。

例4

レジストパターンの形成

前記例2において合成した共重合体をプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解して17重量%溶液とした。なお、この共重合体溶液には、補助溶媒として、8重量%のγ-ブチロラクトンも含まれた。得られた溶液に、共重合体に対して5重量%の量のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 μmのテフロンTMメンブランフィルタで濾過した後、HMD S処理を施したシリコン基板上に2000 rpmでスピンドルコートし、110°Cで60秒間プリベークした。膜厚0.7 μmのレジスト皮膜が得られた。このレジスト皮膜をKrFエキシマレーザステッパー (NA=0.45) で露光した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リノスした。40 mJ/cm²の露光量で、0.3 μmライン・アンド・スペース (L/S) パターンが解像できた。

【0103】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を平行平板型RIE装置に収容し、P_μ=200W、圧力=0.02 Torr、アルゴン (Ar) ガス=50 sccmの条件下でArスパッタエッチングを行ったところ、ノボラックレジストである長瀬ポジティブレジストNPR-820 (長瀬産業社製) と同等のドライエッティング耐性を示すことが膜厚測定により確認された。

例5

レジストパターンの形成

前記例3において合成した共重合体を乳酸エチルに溶解して18重量%溶液とした。得られた乳酸エチル溶液に、共重合体に対して2重量%の量のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 μmのテフロンTMメンブランフィルタで濾過した後、HMD S処理を施したシリコン基板上に2000 rpmでスピンドルコートし、110°Cで60秒間プリベークした。膜厚0.7 μmのレジスト皮膜が得られた。このレジスト皮膜をKrFエキシマレーザステッパー (NA=0.45) で露光した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リノスした。35 mJ/cm²の露光量で、0.3 μm L/Sパターンが解像できた。

【0104】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例4と同様な手法によってAr

スパッタエッティングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820 (前出) と同等のドライエッティング耐性を示すことが確認された。

例6

レジストパターンの形成

前記例2において合成した共重合体を乳酸エチルに溶解して18重量%溶液とした。得られた乳酸エチル溶液に、共重合体に対して2重量%の量のジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 μmのテフロンTMメンブランフィルタで濾過した後、HMD S処理を施したシリコン基板上に2000 rpmでスピンドルコートし、110°Cで60秒間プリベークした。膜厚0.7 μmのレジスト皮膜が得られた。このレジスト皮膜をAr Fエキシマレーザ露光装置 (ニコン社製、NA=0.55) で露光した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リノスした。10 mJ/cm²の露光量で、0.2 μm L/Sパターンが解像できた。

【0105】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例4と同様な手法によってAr Fスパッタエッティングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820 (前出) と同等のドライエッティング耐性を示すことが確認された。

例7

メタクリル酸(±)-メバロニックラクトンエステル/メタクリル酸ノルボルニル共重合体の合成

テフロンTMコーティングされたスター-ラバーを入れた十分に乾燥させた200 mlのナス形フラスコに、10 g (50.5ミリモル) の前記例1で調製したメタクリル酸(±)-メバロニックラクトンエステル、9.90 g (50.5ミリモル) のメタクリル酸ノルボルニル、3.3.7 mlのジオキサン及び2.49 g (15.2ミリモル) のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加し、窒素雰囲気下に80°Cで8時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン (THF) で希釈した後、少量のヒドロキノンを含む3リットルの水-エタノール混合溶液に滴下した。生成した沈殿をガラスフィルターでろ別し、0.1 mmHg及び45°Cで16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記したものと同じ沈殿-乾燥操作を2度繰り返した。目的とする白色の共重合体が得られた。収量=14.33 g (72%)。

【0106】¹H NMRから、得られた共重合体の共重合比は1:1であることが判明した。この共重合体の波長248 nmにおける透過率は、95% (膜厚1 μm、石英基板上) であり、透明性に優れていることを示した。また、その他の分析の結果は、次の通りである。

重量平均分子量： 13600 (標準ポリスチレン換算)。

【0107】分散度： 1. 52。

I R (KRS-5, cm⁻¹) : 2960, 1727, 1
259, 1148。

例8

メタクリル酸(土) - メバロニックラクトンエステル /
メタクリル酸アダマンチル共重合体の合成
テフロンTM コーティングされたスターラバーを入れた十
分に乾燥させた 200 m¹ のナス形フラスコに、 10 g
(50. 5ミリモル) の前記例1で調製のメタクリル酸
(土) - メバロニックラクトンエステル、 11. 13 g
(50. 5ミリモル) のメタクリル酸アダマンチル、 3
3. 7 m¹ のジオキサン及び 2. 49 g (15. 2ミリモ
ル) のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加
し、 窒素雰囲気下に 80 °C で 8 時間攪拌した。 反応溶液
をテトラヒドロフラン (THF) で希釈した後、 少量の
ヒドロキノンを含む 3 リットルの水 - エタノール混合溶
液に滴下した。 生成した沈殿をガラスフィルターでろ別
し、 0. 1 mmHg 及び 45 °C で 16 時間乾燥させた。 得ら
れた白色の粉末を再び THF に溶解させ、 上記したもの
と同じ沈殿～乾燥操作を 2 度繰り返した。 目的とする白
色の共重合体が得られた。 収量 = 15. 85 g (75
%)。

【0108】¹H NMR から、 得られた共重合体の共
重合比は 1 : 1 であることが判明した。 この共重合体の
波長 248 nm における透過率は、 95% (膜厚 1 μm、
石英基板上) であり、 透明性に優れていることを示し
た。 また、 その他の分析の結果は、 次の通りである。
重量平均分子量： 14100 (標準ポリスチレン換
算)。

【0109】分散度： 1. 41。

I R (KRS-5, cm⁻¹) : 2912, 1722, 1
259, 1093。

例9

レジストパターンの形成

前記例7において合成した共重合体を乳酸エチルに溶解
して 17 重量% 溶液とした。 得られた乳酸エチル溶液
に、 共重合体に対して 5 重量% の量のトリフェニルスル
ホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分
に溶解させた。 得られたレジスト溶液を 0. 2 μm のテ
フロンTM メンプランフィルタで濾過した後、 HMD S 处
理を施したシリコン基板上に 2000 rpm でスピンドー
トし、 120 °C で 60 秒間プリベークした。 膜厚 0. 7
μm のレジスト皮膜が得られた。 このレジスト皮膜を K
r F エキシマレーザステッパ (NA = 0. 45) で露光
した後、 2. 38 % のテトラメチルアンモニウムハイドロ
オキシド (TMAH) 水溶液で現像し、 脱イオン水で
60 秒間 rinsed した。 38 mJ/cm² の露光量で、 0. 3
μm L/S パターンが解像できた。

例10

レジストパターンの形成

前記例8において合成した共重合体を乳酸エチルに溶解
して 17 重量% 溶液とした。 得られた乳酸エチル溶液
に、 共重合体に対して 5 重量% の量のトリフェニルスル
ホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分
に溶解させた。 得られたレジスト溶液を 0. 2 μm のテ
フロンTM メンプランフィルタで濾過した後、 HMD S 处
理を施したシリコン基板上に 2000 rpm でスピンドー
トし、 120 °C で 60 秒間プリベークした。 膜厚 0. 7
μm のレジスト皮膜が得られた。 このレジスト皮膜を K
r F エキシマレーザステッパ (NA = 0. 45) で露光
した後、 100 °C で 60 秒間ベークし、 2. 38 % のテ
トラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH)
水溶液で現像し、 脱イオン水で 60 秒間 rinsed した。 3
0 mJ/cm² の露光量で、 0. 3 μm L/S パターンが
解像できた。

例11

レジストパターンの形成

前記例7において合成した共重合体を乳酸エチルに溶解
して 17 重量% 溶液とした。 得られた乳酸エチル溶液
に、 共重合体に対して 2 重量% の量のトリフェニルスル
ホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分
に溶解させた。 得られたレジスト溶液を 0. 2 μm のテ
フロンTM メンプランフィルタで濾過した後、 HMD S 处
理を施したシリコン基板上に 2000 rpm でスピンドー
トし、 120 °C で 60 秒間プリベークした。 膜厚 0. 7
μm のレジスト皮膜が得られた。 このレジスト皮膜を K
r F エキシマレーザステッパ (NA = 0. 45) で露光
した後、 100 °C で 60 秒間ベークし、 2. 38 % のテ
トラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH)
水溶液で現像し、 脱イオン水で 60 秒間 rinsed した。 2
0 mJ/cm² の露光量で、 0. 3 μm L/S パターンが
解像できた。

例12

レジストパターンの形成

前記例8において合成した共重合体を乳酸エチルに溶解
して 17 重量% 溶液とした。 得られた乳酸エチル溶液
に、 共重合体に対して 2 重量% の量のトリフェニルスル
ホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分
に溶解させた。 得られたレジスト溶液を 0. 2 μm のテ
フロンTM メンプランフィルタで濾過した後、 HMD S 处
理を施したシリコン基板上に 2000 rpm でスピンドー
トし、 120 °C で 60 秒間プリベークした。 膜厚 0. 7
μm のレジスト皮膜が得られた。 このレジスト皮膜を K
r F エキシマレーザステッパ (NA = 0. 45) で露光
した後、 100 °C で 60 秒間ベークし、 2. 38 % のテ
トラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH)
水溶液で現像し、 脱イオン水で 60 秒間 rinsed した。 2
3 mJ/cm² の露光量で、 0. 3 μm L/S パターンが
解像できた。

例13

メタクリル酸(土)一メバロニックラクトンエステル／メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル共重合体の合成

テフロンTMコーティングされたスターラバーを入れた十分に乾燥させた100m^lのナス形フラスコに、4.96g(25ミリモル)の前記例1で調製のメタクリル酸(土)一メバロニックラクトンエステル、5.87g(25ミリモル)のメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、16.7m^lのジオキサン及び1.23g(9ミリモル)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加し、窒素雰囲気下に80℃で8時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン(THF)で希釈した後、少量のヒドロキノンを含む1リットルのメタノールに滴下した。生成した沈殿をガラスフィルターでろ別し、0.1mmHg及び45℃で16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記したものと同じ沈殿～乾燥作業を2度繰り返した。目的とする白色の共重合体粉末が得られた。収量=7.44g(68.7%)。

【0110】¹H NMRから、得られた共重合体の共重合比はラクトン：アダマンチル=46.5:53.5であることが判明した。この共重合体の波長248nmにおける透過率は96%、そして193nmでは64%(膜厚1μm、石英基板上)であり、透明性に優れていることを示した。また、その他の分析の結果は、次の通りである。

【0111】重量平均分子量：13900(標準ポリスチレン換算)。

分散度：1.78。

IR(KRS-5, cm⁻¹)：2914, 1724, 1259, 1147, 1103。

供試レジスト	エッチングレート(Å/分)	レート比
NPR-820	523	1.00
PMMA	790	1.51
MLMA-MAdMA	610	1.17

上記の表に示した結果から、本発明によるレジスト(MLMA-MAdMA)のエッティング耐性は、ノボラックレジストである長瀬ポジティプレジストNPR-820のそれと同等であり、また、PMMA(ポリメチルメタクリレート)より格段に優れていることが確認された。

例15

レジストパターンの形成

前記例13において合成した共重合体を乳酸エチルに溶解して18重量%溶液とした。得られた乳酸エチル溶液に、共重合体に対して5重量%の量のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2μmのテフロンTMメンブランフィルタで濾過した後、HMD S処理を施したシリコン基板上に2000rpmでスピンドルコートし、120℃で60秒間プリベークした。膜厚0.7

例14

レジストパターンの形成

前記例13において合成した共重合体をプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解して19重量%溶液とした。なお、この共重合体溶液には、補助溶媒として、8重量%のγ-ブチロラクトンも含まれた。得られた溶液に、共重合体に対して5重量%の量のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2μmのテフロンTMメンブランフィルタで濾過した後、HMD S処理を施したシリコン基板上に2000rpmでスピンドルコートし、120℃で60秒間プリベークした。膜厚0.7μmのレジスト皮膜が得られた。このレジスト皮膜をKrFエキシマレーザステッパ(NA=0.45)で露光した後、100℃で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リーンスした。8.3mJ/cm²の露光量で、0.25μmライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0112】次いで、上記のようにしてレジスト(MLMA-MAdMA)を塗布したシリコン基板を平行平板型RIE装置に収容し、Pμ=200W、圧力=0.02Torr、CF₄ガス=100sccmの条件下で5分間にわたってエッティングを行った。エッティングレート及びレート比(NPR-820に対して)に関して、次の表に示すような試験結果が得られた。

【0113】また、比較のため、市販のノボラックレジストである長瀬ポジティプレジストNPR-820(長瀬産業社製)及びPMMA(ポリメチルメタクリレート)を用いて同様なエッティング及び試験を行った。

供試レジスト	エッチングレート(Å/分)	レート比
NPR-820	523	1.00
PMMA	790	1.51
MLMA-MAdMA	610	1.17

μmのレジスト皮膜が得られた。このレジスト皮膜をKrFエキシマレーザステッパ(NA=0.45)で露光した後、100℃で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リーンスした。

7.4mJ/cm²の露光量で、0.25μm L/Sパターンが解像できた。

【0114】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例14と同様な手法によってエッティングしたところ、長瀬ポジティプレジストNPR-820(前出)と同等でありかつPMMAよりも格段に優れたエッティング耐性を示すことが確認された。

例16

レジストパターンの形成

前記例13において合成した共重合体を乳酸エチルに溶

解して18重量%溶液とした。得られた乳酸エチル溶液に、共重合体に対して2重量%の量のジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2μmのテフロンTMメンブランフィルタで濾過した後、HMD S処理を施したシリコン基板上に2000rpmでスピンドルコートし、120℃で60秒間ブリーフした。膜厚0.7μmのレジスト皮膜が得られた。このレジスト皮膜をAr Fエキシマレーザ露光装置（ニコン社製、NA=0.55）で露光した後、100℃で60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リソルブした。6mJ/cm²の露光量で、0.2μm L/Sパターンが解像できた。

【0115】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例14と同様な手法によってエッティングしたところ、長瀬ポジティブレジストN P R -820（前出）と同等でありかつPMMAよりも格段に優れたエッティング耐性を示すことが確認された。

【0116】

【発明の効果】本発明によるレジスト組成物を使用すると、実用可能な感度で、膨潤のない微細なポジティブレ

ジストパターンを形成できる。また、このレジスト組成物の酸感応性重合体を共重合体の形とするとともに、その第1のモノマー単位のモノマー骨格を選択し、かつその共重合の相手として、複数個あるいは多環の脂環式炭化水素基を含有するようなモノマー単位を用いることにより、Ar Fエキシマレーザのような極短波長の露光光源にも対応可能な新規な高感度レジストを提供できる。

【0117】さらにまた、共重合体の形の酸感応性重合体において、第1のモノマー単位の側鎖に第1の保護基

（エステル基）含有カルボキシル基を含ませることに加えて、第2のモノマー単位にもその側鎖に第2の保護基（エステル基）含有カルボキシル基を含ませた場合、カルボキシル基を保護している第1及び第2のエステル基の両方が酸触媒反応によって脱離可能であるため、従来のレジスト組成物の場合よりも高い感度及び高い解像性を容易に得ることができる。この共重合体も、その共重合体の第2のモノマー単位が多環の脂環式炭化水素基であるアダマンチル基を有するため、RIE耐性が高くかつ、その共重合体自体には深紫外領域に大きな吸光係数を有する発色団を含まないため、Ar Fエキシマレーザのような極短波長の露光光源にも対応可能な新規な高感度レジストを提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡部 康二

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 並木 崇久

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 五十嵐 美和

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 倉光 康子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 小太刀 明子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 高橋 真

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内